

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-158566

(43)Date of publication of application : 01.07.1988

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

G03G 9/08

(21)Application number : 61-305178

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 23.12.1986

(72)Inventor : IKEDA TAKESHI
MORI HIROMI

(54) TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled toner having good dispersibility of carbon black, and to obtain an image having improved image density and image quality by binding a compd. having a specific functional group to the surface of the carbon black through a specific silane coupling agent.

CONSTITUTION: The carbon black is treated with a reactive product of the following silane coupling agent (A) and the following compd. (B) Said agent (A) comprises the silane coupling agent having amino group, epoxy group or vinyl group as the functional group. Said compd. (B) comprises the compd. contg. a group capable of reacting with at least one of said functional groups of the silane coupling agent (A), and said group is exemplified by hydroxyl, carboxyl, acid anhydride, isocyanate, amino or vinyl group. Thus, a relatively long molecular chain binds to the surface of the carbon black, and the affinity of the carbon black to an org. medium (for example, a polymerizable monomer, an oligomer or a binder resin which is the polymer of said monomer) is improved. The dispersibility of the carbon black is remarkably improved by combining said improvements.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-158566

⑬ Int.Cl.⁴

G 03 G 9/08

識別記号

3 8 4
3 6 1

庁内整理番号

7265-2H
7265-2H

⑭ 公開 昭和63年(1988)7月1日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全13頁)

⑮ 発明の名称 静電荷像現像用トナー

⑯ 特 願 昭61-305178

⑰ 出 願 昭61(1986)12月23日

⑱ 発 明 者 池 田 武 志 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
⑲ 発 明 者 森 裕 美 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
⑳ 出 願 人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
㉑ 代 理 人 弁理士 猿渡 章雄 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

静電荷像現像用トナー

2. 特許請求の範囲

少なくとも重合性単量体と、カーボンブラックとを含有する単量体組成物を懸濁重合してなるトナーであって：

前記カーボンブラックが、下記シランカップリング剤(A)と、下記化合物(B)との反応生成物により処理されていることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

(A) 官能基としてアミノ基、エポキシ基又はビニル基を有するシランカップリング剤。

(B) 該シランカップリング剤(A)の前記官能基の少なくとも1つと反応し得る基であって、水酸基、カルボキシル基、酸無水物基、イソシアネート基、アミノ基又はビニル基から選ばれる基を有する化合物。

3. 発明の詳細な説明

技術分野

本発明は、懸濁重合法によって製造される静電荷像現像用トナーに関する。

背景技術

従来、電子写真法、静電印刷法、静電記録法などの乾式画像形成方法に使用されるトナーは、一般に、熱可塑性樹脂中に着色剤およびその他の添加剤を溶解混合し、均一に分散させた後に微粉砕装置で粉砕し、所望の粒径を有する様に分級機により分級して製造されている(粉砕法)。この粉砕法により得られるトナーはかなり優れた特性を有するが、粉砕工程に起因する潜在的な問題点をも有している。

すなわち、この粉砕法を用いて製造されるトナーにおいては、その材料がある程度粉砕され易いように脆性を持っていないてはならない。しかし、あまりにも脆性の高い材料を用いると、トナーが微粉化され過ぎて、最終的に適切な粒度分布のトナーを得るため微粉を除去しなくてはならず、そのため製造コストが高くなってしまふ。更に、このようなトナーは、複写機の現像器中で、

時として更に微粉化されてしまう場合がある。また、熱定着性を改善するために、トナーに低融点の材料を用いたり、圧力定着性の材料を用いた場合、粉碎装置あるいは分級装置の中でトナーが融着現象を起こし、連続生産できない場合が生ずる。

トナーの他の必要条件としては、現像に通した摩擦帯電特性を有すること、優れた現像画像を形成すること、放置しても性能の変化がなく、凝固（ブロッキング等）しないこと、耐摩耗性を有していること、適当な熱定着性あるいは圧力定着特性を有すること、感光体表面等を汚染しないこと、などが挙げられる。この他に、特に定着プロセスにおいては、トナーが熱および／又は圧力定着ローラーに付着し、この付着トナーが次に定着ローラーに接触したコピー紙上に再転写されるオフセット現象が常に問題となっている。

このオフセット現象を防止するため、従来より、トナー画像に接する側の定着ローラーに、シリコンオイルのような剥離剤を塗布することが

行なわれてきた。しかし近年は、トナー中にポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィンを含むさせ、定着ローラーにシリコンオイルの如き剥離剤を塗布しないか、または該オイルの塗布量を減少させて、オフセットを防止する方法が一般的となって来た。最近、トナーの耐オフセット性を更に向上させるため、上記ポリオレフィンをより多量に加えるか、あるいは、より低融点のポリオレフィンをトナー中に含有させることが試みられたが、粉碎機もしくは分級器等でトナー融着が極めて生じ易くなるため、粉碎法では実用化が困難であった。

そこで、このような粉碎法の問題点を克服するための手段として、懸濁重合法により重合性単量体から重合トナーを生成させることが提案されている。

従来の一般的な懸濁重合法においては、着色剤および重合性単量体を少なくとも含有する単量体組成物を、水性媒体中でトナーに対応する粒径に造粒し、あらかじめ単量体組成物に添加されてい

る重合開始剤（または新たに該組成物に添加された重合開始剤）が熱分解する際に発生するラジカルにより、重合性単量体を重合させて重合体を形成し、重合トナーを生成させている。すなわち、この懸濁重合法では粉碎工程が含まれないため重合トナーには粉碎法におけるような脆性が必要でなく、しかも該重合トナーは、形状が球形で流動性に優れ、摩擦帯電性も均一である等の優れた特徴を有している。

しかしながら、従来より黒色トナーの着色剤として広く使用されるカーボンブラック、特に着色力の高い顔料用カーボンブラックは、その1次粒子径が小さいため、重合性単量体中への均一な分散が困難という問題がある。すなわち、上記懸濁重合法においては、重合性単量体系でのカーボンブラックの機械的な混練・分散は、サンドミル、ボールミル等の分散装置により通常なされるが、時間の経過とともにカーボンブラックの再凝集が起こり易くなるという欠点が見られる。このため、重合の進行に伴ってカーボンブラック粒子の

凝集による黒色度の低下や、トナー粒子中あるいはトナー粒子間におけるカーボンブラックの偏在によるトナー摩擦帯電性の不均一化等が引き起こされ、画像濃度が高く、安定した画質の画像を与える静電荷像現像用トナーを得ることができなかった。

このような問題点を解消するためには、特開昭53-17738号公報や特開昭56-116044号公報に開示されたシラン処理剤による表面処理カーボンブラックや、グラフト化されたカーボンブラックを使用することも考えられる。

しかしながら、これら従来の表面処理カーボンブラックを使用しても、懸濁重合法により生成した重合トナー中における分散性の向上は未だ不十分であったため、よりカーボンブラック分散性が向上した、高い画像濃度を与える静電荷像現像用トナーが切望されていた。

発明の目的

本発明の目的は、上記の如き問題点を解決した静電荷像現像用トナーを提供することにある。

本発明の他の目的は、カーボンブラックの分散性が良好で、画像濃度、画質がともに優れた画像を与える静電荷像現像用トナーを提供することにある。

発明の概要

本発明者らは鋭意研究の結果、特定の官能基を有する化合物を、特定のシランカップリング剤を介してカーボンブラック表面に結合させることが、重合トナー中におけるカーボンブラックの分散性を著しく向上させ、上記目的の達成に極めて効果的であることを見出した。

本発明の静電荷像現像用トナーは、このような知見に基づくものであり、より詳しくは、少なくとも重合性単量体と、カーボンブラックとを含有する単量体組成物を懸濁重合してなるトナーであって、前記カーボンブラックが、下記シランカップリング剤(A)と、下記化合物(B)との反応生成物により処理されていることを特徴とするものである。

(A) 官能基としてアミノ基、エポキシ基又はビ

ニル基を有するシランカップリング剤。

(B) 該シランカップリング剤(A)の前記官能基の少なくとも1つと反応し得る基であって、水酸基、カルボキシル基、酸無水物基、イソシアネート基、アミノ基又はビニル基から選ばれる基を有する化合物。

本発明のトナーにおいて前述した効果が達成される理由は、必ずしも明確ではないが、本発明者らの知見によれば、以下のように推定される。

即ち、従来の懸濁重合法によりトナーを製するに際し、従来の単なるシラン処理剤で表面処理したカーボンブラックを重合性単量体中に分散させた場合、カーボンブラック表面に結合したシラン処理剤の分子鎖は一般に短かったため、該カーボンブラックと、低粘度の重合性単量体との親和性を充分に向上させることができず、時間の経過とともにカーボンブラック再凝集(すなわち、不均一分散)が生じ易いため、重合により形成されたトナー粒子においても、バインダー樹脂に対するカーボンブラックの分散性は不良となっていた

と推定される。

したがって従来の重合トナーにおいては、樹脂を結着していないカーボンブラック粒子やカーボンブラックを含まない樹脂粒子が発生し、トナー全体として黒色度低下、電気的特性の不均一化、粒径・比重のばらつき等が生じていたため、画像特性が均一且つ安定なトナーではなかったと推定される。

これに対して、本発明のトナーを製造する際、前述した特定の官能基を有する化合物(B)が、特定のシランカップリング剤(A)を介してカーボンブラック表面に結合しているため、カーボンブラック表面に比較的長い分子鎖が結合することとなり、更にカーボンブラックの有機媒体(例えば重合性単量体、その重合体たるオリゴマーないしバインダー樹脂)に対する親和性向上と組合されて、カーボンブラックの分散性を飛躍的に向上させるものと推定される。

したがって、本発明においては、懸濁重合反応の前後を通じてカーボンブラックの上記した有機

媒体に対する分散性は均一且つ良好に保たれ、その結果、バインダー樹脂に対してカーボンブラックが均一且つ良好に分散したトナーが得られるものと推定される。

以下、本発明を更に詳細に説明する。以下の記載において、量比を表わす「部」および「%」は特に断らない限り重量基準とする。

発明の具体的説明

本発明において、単量体組成物中に含有させるカーボンブラックとしては、前述したシランカップリング剤(A)と、このシランカップリング剤(A)と反応し得る官能基を有する化合物(B)との反応生成物でその表面が処理されていることにより、表面の少なくとも一部が上記反応生成物で覆われているカーボンブラックを用いる。

本発明に用いる表面処理カーボンブラックは、以下のような方法により得ることが好ましいが、下記の方法に限定されるものではない。

(第1法)

カーボンブラックの水性スラリー中にシランカッ

プリング剤(A)を加え、濾過により水を除いた後(又は乾燥機により脱水処理後)、60°~150℃(特に好ましくは80°~130℃)で加熱処理することにより、カーボンブラックとシランカップリング剤とを反応させる。

この際、水性スラリー中のカーボンブラックの分散に関しては、シランカップリング剤を加える以前に(又は加えた後に)、パールミル、アトライター等の分散機にてカーボンブラックを分散させるのがよい。

一般に、カーボンブラックは水になじみ易く、水性スラリー中に容易に分散されるため、このように水性スラリー中で処理することにより、シランカップリング剤による均一な表面処理がなされ易い。

なお、上記60~150℃の加熱処理の後に、カーボンブラックに結合していないカップリング剤を水洗により取り除くことは、更に好ましい。

次に、上記のようにシランカップリング剤で処

理したカーボンブラックに、シランカップリング剤(A)と、化合物(B)とをともに添加した後、60~150℃で加熱処理して、本発明に用いる表面処理カーボンブラックを得る。

上記した第2法ないし第3法においては、処理後のスラリーをそのまま単量体組成物として使用することが可能となるため、コスト上好ましい。この第2法ないし第3法においては、適宜溶媒を加えることにより、反応系を混練、分散のし易い粘度に調整することが好ましい。

(第4法)

重合性単量体に代えて適当な溶媒(例えば有機溶媒)を用いる他は、前記第2法ないし第3法と同様にして処理することにより、本発明に用いる表面処理カーボンブラックを得る。

上述したようなカーボンブラック表面の処理方法において、カーボンブラックに対するシランカップリング剤(A)の添加量は、カーボンブラックの粒度、表面構造等によっても異なるが、通常、

処理されたカーボンブラックを溶媒中(又は重合性単量体を一部含む溶媒中)に混合、分散し、該カップリング剤(A)の前記官能基と反応し得る官能基を含む化合物(B)の存在下にて加熱処理(好ましくは60~150℃)を行うことにより、カーボンブラック表面のシランカップリング剤(A)と、上記化合物(B)とを反応させ、これらの反応生成物により表面が覆われたカーボンブラックを得る。

(第2法)

重合性単量体中でスラリー状としたカーボンブラックにシランカップリング剤(A)を添加して、好ましくは60~120℃で加熱処理し、更に、上記スラリーに化合物(B)を添加して、上記シランカップリング剤処理後のカーボンブラックを前記第1法と同様に化合物(B)で処理することにより、本発明に用いる表面処理カーボンブラックを得る。

(第3法)

重合性単量体中でスラリー状としたカーボン

ブラック100部に対して、シランカップリング剤を0.5~10部(より好ましくは0.5~5部)用いることが好ましい。

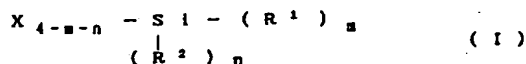
一方、シランカップリング剤(A)の官能基と反応し得る官能基を含有する化合物(B)は、カーボンブラック100部に対して1~50部(より好ましくは1~25部)用いることが好ましい。この化合物(B)の使用量が1部未満では、かかる処理によるカーボンブラックの分散性向上の効果が少なく、一方、この使用量が50部を超えると、カーボンブラックの単量体組成物中への分散時における粘度が高くなり過ぎるため、好ましくない。

また、上記シランカップリング剤(A)と化合物(B)との比(仕込み量の比)は、(シランカップリング剤(A)/化合物(B))が、0.01~1.0(更には0.02~5)であることが好ましい。

生成した重合トナー中におけるカーボンブラックの分散の状態は、光学顕微鏡でトナー粒子を直

接観察することにより判定することができる。

本発明において、シランカップリング剤(A)としては、前述したアミノ基、エポキシ基、又はビニル基のうちの少なくとも1つからなる反応性官能基と、カーボンブラック表面の活性水素(酸素原子、イオウ原子、窒素原子等のヘテロ原子と結合している水素原子)と反応し得る加水分解性官能基とをともに有するシラン化合物が好ましく用いられるが、下記一般式(I)で示されるシラン化合物が更に好ましく用いられる。



上記一般式(I)において、 R^1 は上記反応性官能基(アミノ基、エポキシ基、および/又はビニル基)を少なくともその一部に有する基、 R^2 はメチル基、エチル基等の低級アルキル基、Xは活性水素と反応し得る加水分解性官能基を示す。 m は1~3(好ましくは1~2)の整数、 n は0~2の整数であって、 $1 \leq m+n \leq 3$ の関係を有するものである。

市販されているシランカップリング剤としては、例えば、

γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン(トーレスリコーンSH6020)、

γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン(トーレスリコーンSZ6023)、

特殊アミノシラン配合物(トーレスリコーンSH6026、トーレスリコーンSZ6050)、等が好ましく用いられる。

(2) R^1 がビニル基を有する基である場合

ビニル基はSi原子に直接に結合していてもよく、また炭素鎖を介してSi原子に結合していてもよい。

市販されているシランカップリング剤としては、例えば、

γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(トーレスリコーンSH6030)、

N- β -(N-ビニルベンジルアミノエチル)

上記Xとしては、活性水素と比較的に容易に反応する官能基であれば特に制限なく用いることができるが、アルコキシ基又はアシロキシ基であることが好ましい。

このようなXがケイ素原子に結合している数は、 $1 \leq m+n \leq 3$ の関係において(4-m-n)、すなわち1~3の整数であるが、2又は3であることが好ましい。

一方、上記 R^1 としては、以下に示すような種々の基が好ましく用いられる。これらのシラン化合物(I)は一般に知られている合成法で合成してもよく、また市販されているシランカップリング剤をそのまま用いてもよい。

(1) R^1 がアミノ基を有する基である場合、

アミノ基が炭素鎖(鎖を構成する炭素原子の一部が、ヘテロ原子に置換されている炭素鎖をも包含する趣旨で用いる。)を介して、Si原子に結合する形のシラン化合物(I)が好ましく用いられる。このアミノ基は、一般アミノ基であることが反応性の点から特に好ましい。

γ -アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩(トーレスリコーンSZ6032)、

ビニルトリアセトキシシラン(トーレスリコーンSH6075)、

ビニルトリメトキシシラン(トーレスリコーンSZ6300)、

等が好ましく用いられる。

(3) R^1 がエポキシ基を有する基である場合

エポキシ基が炭素鎖を介してSi原子に結合している形のシラン化合物(I)が好ましく用いられる。

市販されているシランカップリング剤として、例えば、

γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(トーレスリコーンSH6040)、等が好ましく用いられる。

上述したシランカップリング剤(A)は、その分子中に前記アミノ基、エポキシ基又はビニル基のいずれか1つを有していれば足りるが、これらの

官能基を複数（あるいは2種以上）有していてもよい。更には、必要に応じて、2種以上のシランカップリング剤（同種あるいは異なる種類の官能基を有するもの）を組合せて用いてもよい。

以上において、本発明に用いるシランカップリング剤(A)について説明したが、次に、このシランカップリング剤(A)と反応し得る官能基を有する化合物(B)について説明する。

この化合物(B)としては、シランカップリング剤(A)のアミノ基、エポキシ基、又はビニル基の少なくとも1つと反応し得る官能基であって、水酸基、カルボキシル基、酸無水物基、イソシアネート基、アミノ基又はビニル基から選ばれる官能基の少なくとも1つを有する化合物が用いられる。このような化合物(B)としては、低分子化合物、又は高分子化合物（数平均分子量が好ましくは1000以上、より好ましくは2000以上）のいずれも用いることが可能である。

以下、それぞれの官能基を有する化合物(B)の具体例について説明する。

ト、セスキドデシルポリオキシプロピレン(9)ホスフェート、モノオクタデセニルポリオキシプロピレン(8)ホスフェート、等が好ましく用いられる。

(2) カルボキシル基を有する化合物

例えば、ステアリン酸、ミリスチン酸等の高級脂肪酸（好ましくは $C_{12} \sim C_{20}$ ）；ポリエステル、スチレン-メタクリル酸共重合体；等のカルボキシル基を有する化合物が好ましく用いられる。

(3) 酸無水物基を有する化合物

例えば、スチレン-無水マレイン酸共重合体、無水マレイン酸と α -オレフィンとの共重合体等の不飽和二塩基酸無水物-ビニルモノマー共重合体；ドデセニルこはく酸無水物等の高級脂肪酸（好ましくは $C_{12} \sim C_{20}$ ）の酸無水物等が好ましく用いられる。

(4) イソシアネート基を有する化合物

例えば、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族ジイソシア

(1) 水酸基を有する化合物

例えば、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、ステアリルアルコール等の（好ましくは $C_{12} \sim C_{20}$ の）高級アルコール；リン酸エステル（好ましくは $C_{12} \sim C_{20}$ の炭化水素基を1つ以上有するもの）；ヒドロキシエチルメタクリレート-スチレン共重合体等のヒドロキシル基を有する重合体；等が好ましく用いられる。

上記リン酸エステルとしては、より具体的には、例えば、

モノドデシルホスフェート、ジドデシルホスフェート、セスキドデシルホスフェート、 γ -セスキプロピルホスフェート、セスキオクチルホスフェート、セスキオレイルホスフェート、モノヘキシルホスフェート、ジヘキシルホスフェート、モノオレイルホスフェート、セスキドデシルポリオキシエチレン(3)ホスフェート、セスキドデシルポリオキシエチレン(9)ホスフェート、モノドデシルポリオキシエチレン(5)ホスフェート、モノオクタデシルポリオキシエチレン(5)ホスフェー

ネート化合物；ヘキサメチレンジイソシアネート等の炭化水素鎖（好ましくは $C_{12} \sim C_{20}$ ）を有する脂肪族ジイソシアネート化合物等が好ましく用いられる。

(5) アミノ基を有する化合物

一般式 R^3-NH_2 、 R^3-NH-R^4 、又は $R^3-N(R^4)_2$ (R^3 、 R^4 および R^5 は、それ

ぞれ、好ましくは $C_{12} \sim C_{20}$ のアルキル基を示す)で表わされる一級アミン、二級アミン、又は三級アミン（例えば、ステアリルアミン、ジヘキサデシルアミン、トリデシルアミン）；スチレン-ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体等のジアルキルアミノ基又はモノアルキルアミノ基を有する重合体；等が好ましく用いられる。

(6) ビニル基を有する化合物

例えば、スチレン、メチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等の従来公知の重合性単量体；1, 2-ポリブタジエン、末端ビニル基変性ポリブタジエン等のポリマーが好まし

く用いられる。

上述した化合物(B)は、前記した水酸基、カルボキシル基、酸無水物基、イソシアネート基、アミノ基、又はビニル基のいずれか1つを有していれば足りるが、これらの官能基を複数(あるいは2種以上)有していてもよい。更には、必要に応じて、2種以上の上記化合物(B)(同種あるいは異なる種類の官能基を有するもの)を組合せて用いてもよい。

上述したようなシランカップリング剤(A)、およびこれと反応する化合物(B)は、以下のように組合せて用いることが、カーボンブラックの分散性向上の点から好ましい。

本発明において、アミノ基を有するシランカップリング剤(A)に対しては、これと反応する化合物(B)として、前述したヒドロキシル基を有する化合物、カルボキシル基を有する化合物、酸無水物基を有する化合物、又はイソシアネート基を有する化合物を用いることが好ましい。

また、エポキシ基を有するシランカップリング

剤(A)に対しては、化合物(B)として、ヒドロキシル基を有する化合物、カルボキシル基を有する化合物又はアミノ基を有する化合物を用いることが好ましい。

更に、ビニル基を有するシランカップリング剤(A)に対しては、化合物(B)として、ビニル基を有する化合物を用いることが好ましい。

本発明において、使用されうるカーボンブラックとしては、例えば

米国キャボット製カーボンブラック、スターリング(Sterling)R、リーガル(Regal)330R、リーガル880R、リーガル400R、モグル(Mogul)L、モナーク(Monarch)1000、等；

コロンビアカーボン製カーボンブラック、ラーベン(Raven)7000、ラーベン3500、ラーベン1200、ラーベン1250、ラーベン1255、ラーベン450、ラーベン8000等がある。

カーボンブラックの使用量は、重合性単量体100部に対して、1～30部、好ましくは5～20部用いられる。

以上において本発明の単量体組成物中に含有させるカーボンブラックについて説明したが、本発明においては、必要に応じて(本発明の目的に反しない範囲で)、他の着色剤(例えば従来公知の染料をいい、未処理カーボンブラックを包含する趣旨で用いる)を単量体組成物中に含有させてもよい。この「他の着色剤」の単量体組成物中の含有量は、本発明に用いる処理カーボンブラック100部に対して、100部以下(更には50部以下)であることが好ましい。

次に、上述したような反応生成物により覆われたカーボンブラックとともに単量体組成物を構成する材料について説明する。

本発明で使用される重合性単量体は、 $\text{CH}_2=\text{C}$ 基を有するモノマーであり、具体的には以下のようなモノマーがあげられる。

すなわち、スチレン、 α -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 p -メトキシスチレン、 p -フェニルスチレン、 p -ク

ロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン、 p -エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、 p - n -ブチルスチレン、 p - $tert$ -ブチルスチレン、 p - n -ヘキシルスチレン、 p - n -オクチルスチレン、 p - n -ノニルスチレン、 p - n -デシルスチレン、 p - n -ドデシルスチレン、等のスチレンおよびその誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンなどのエチレン、不飽和モノオレフィン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニルなどのハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルなどのビニルエステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸 n -ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 n -オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルなどの α -メチレン脂肪酸モノカルボン酸エステル類

；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニルなどのアクリル酸エステル類；マレイン酸、マレイン酸ハーフエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンなどのビニルケトン類；N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドンなどのN-ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドなどのアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体等が、単独であるいは2種以上混合して使用しうる。

上記モノマーの中でも、スチレン又はスチレン誘導体を、単独でまたは他のモノマーと混合して

重合性単量体として使用することが、トナーの現像特性および耐久性を高める点で好ましい。

単量体組成物には、熱圧ローラ定着における定着性、および耐オフセット性を改善するために、パラフィンワックスの如きワックス類、低分子量ポリエチレン及び低分子量ポリプロピレンの如き低分子量ポリオレフィン等の離型性を有する低軟化点化合物を加えることが好ましい。この場合、該低軟化点化合物の添加量は、重合性単量体100部に対して1〜300部（更には4〜100部）であることが好ましい。

低軟化点化合物としては、パラフィン、ワックス、低分子量ポリオレフィン、芳香族基を有する変性ワックス、脂環基を有する炭化水素化合物、天然ワックス、炭素数12以上の長鎖炭化水素類（ $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n$ 又は $(\text{CH}_2)_n$ 以上の脂肪族炭素鎖）を有する長鎖カルボン酸、そのエステル等を例示し得る。異なる低軟化点化合物を混合して用いても良い。

このような低軟化点化合物として、具体的には

パラフィンワックス（日本石油製）、パラフィンワックス（日本精製製）、マイクロワックス（日本石油製）、マイクロクリスタリンワックス（日本精製製）、硬質パラフィンワックス（日本精製製）、PE-130（ヘキスト製）；三井ハイワックス110P、三井ハイワックス220P、三井ハイワックス660P、三井ハイワックス210P、三井ハイワックス320P、三井ハイワックス410P、三井ハイワックス420P、ハイレッツT-100X、ハイレッツT-200X、ハイレッツT-300X、ペトロジン80、ペトロジン100、ペトロジン120、タックエースA-100、タックエースF-100、タックエースB-60、変性ワックスJC-1141、変性ワックスJC-2130、変性ワックスJC-4020、変性ワックスJC-1142、変性ワックスJC-5020（以上三井石油化学製）；蜜ロウ、カルナバワックス、モンタンワックス等を挙げる事ができる。

単量体組成物中には、架橋重合体を生成するた

めに次のような架橋剤を存在させて懸濁重合してもよい。特に、単量体組成物中に重合体、共重合体又は環化ゴムを添加しない場合には、架橋剤を添加した方が好ましい。

上記架橋剤としては、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,6-ヘキサングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ジブレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、2,2'-ビス（4-メタクリロキシジエトキシフェニル）プロパン、2,2'-ビス（4-アクリロキシジエトキシフェニル）プロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、ジブロムネオペンチルグリコールジメタクリレート、フタル酸ジアリルな

ど、一般の架橋剤を適宜用いることができる。

これらの架橋剤の使用量が多過ぎると、トナーが熱で溶融しにくくなり熱定着性、又は熱圧定着性が劣ることとなる。また架橋剤の使用量が少な過ぎると、トナーとして必要な耐ブロッキング性、耐久性などの性質が悪くなり、熱ロール定着において、トナーの一部が紙に完全に固着しないのでローラー表面に付着し、次の紙に移るといふオフセット現象を防ぎにくくなる。故に、これらの架橋剤の使用量は、重合性単量体100部に対して0.001～15部（より好ましくは0.1～10部）使用するのが良い。

次に、上述した材料からなる単量体組成物の重合に用いる重合開始剤について述べる。

本発明者らの知見によれば、水溶性の重合開始剤を使用した場合、生成する重合トナーは耐湿性が低下し、高温高湿時における現像特性および耐ブロッキング性が劣化してしまうので、環境特性に優れた重合トナーを製造するためには、実質的に非水溶性の重合開始剤を使用することが好まし

い。

ここに、本発明において、実質的に非水溶性の重合開始剤とは、室温にて水100gに対して1g以下の溶解度を有するものであり、好ましくは水100gに対して0.5g以下、特に好ましくは水100gに対して0.2g以下の低溶解度を有するものである。

重合開始剤が水100gに対して1gを超える溶解度を有する場合には、重合終了後に重合トナー粒子表面に残存する重合開始剤の分解生成物が、重合トナーの耐湿性を低下させるので好ましくない。

また、本発明で使用する重合開始剤は、重合性単量体に可溶であることが好ましく、通常使用する量範囲（例えば重合性単量体100部に対して重合開始剤1～10部）では良好に重合性単量体に溶解する溶解特性を有することが好ましい。

このような重合開始剤としては、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,

1'-アゾビス（シクロヘキサン-1-カルボニトリル）、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、その他のアゾビスイソブチロニトリル（AIBN）の如きアゾ系またはジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、イソプロピルパーオキシカーボネート、キユメンハイドロパーオキシド、2,4-ジクロリルベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシドの如き過氧化物系重合開始剤が挙げられる。

特に、中性開始剤であるアゾビス系の重合開始剤を用いることが、カーボンブラックによる影響が少なく好ましい。

本発明の製造方法において、重合体の分子量および分子量分布を調節する目的で、または反応時間を調節する目的等で、二種類またはそれ以上の重合開始剤を混合して使用することも好ましい。

重合開始剤の使用量は、重合性単量体100部

に対して通常0.1～20部、好ましくは1～10部である。重合開始剤が0.1部未満では、各単量体組成物粒子へ均等に、十分な量の重合開始剤を分散または付与することが困難であり、一方、重合開始剤が20部を超えると、重合生成物の分子量が低くなるとともに重合反応が不均一に生ずる傾向が高まる。

本発明において、懸濁重合反応は、通常、重合温度50℃以上で行なわれ、重合開始剤の分解速度を考慮して上限温度が設定される。設定重合温度が高すぎると、重合開始剤が急激に分解されてしまうので好ましくない。

造粒工程により形成された単量体組成物粒子が所定粒度を有していることを確認した後に、液温をそのまま保持して重合を進行させるか、又は、該粒子を含む水性媒体等の分散媒体の液温（例えば50～70℃）を調節して重合反応を進行させる。

又、単量体組成物に、重合性単量体に溶解する極性基を有する極性重合体、極性共重合体または

環化ゴム等からなる添加剤を添加して重合性単量体を重合すると、好ましい特性を有する重合トナーを得ることができる。

上記極性重合体、極性共重合体または環化ゴムは、重合性単量体100部に対して0.5～50部、更には1～40部を添加するのが良い。極性重合体等が0.5部未満では、重合性単量体と後述するような充分な疑似カプセル構造をとることが難しく、該重合体等が50部を超えると、重合性単量体の量が不足して重合トナーとしての特性が低下する傾向が強くなる。

極性重合体、極性共重合体または環化ゴムを添加した重合性単量体組成物は、該極性重合体等と逆荷電性の微粉末分散安定剤を分散せしめた水性媒体の水相中に懸濁させ、重合させることが好ましい。即ち、重合性単量体組成物に含まれるカチオン性又はアニオン性重合体、カチオン性又はアニオン性共重合体またはアニオン性環化ゴムは、水性媒体中に分散している逆荷電性のアニオン性又はカチオン性の微粉末分散安定剤と、トナ

ーとなる粒子表面で静電的に引き合い、該粒子表面を微粉末安定剤を覆うことにより粒子同志の合一を防ぎ、安定化せしめる。これに加え、添加した極性重合体、極性共重合体または環化ゴムが、トナーとなる粒子表層部に集まる為、極性重合体等が一種の殻のような形態となり、得られた上記粒子は擬似的なカプセル構造を有する様になる。そして、該粒子表層部に集まった比較的高分子量の極性重合体、極性共重合体または環化ゴムは、トナー粒子に耐ブロッキング性、現像性、荷電制御性、耐摩耗性等の優れた性質を付与する。

本発明に使用し得る極性重合体（以下においては、極性共重合体及び環化ゴムを包含する趣旨で用いる）の一部を以下に例示する。尚、極性重合体はGPCで測定した重量平均分子量が5,000～500,000のものが、重合性単量体に良好に溶解し、且つ耐久性も有するので好ましく使用される。

(1) カチオン性重合体としては、ジメチルアミ

ノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート等の含窒素単量体の重合体、スチレンと該含窒素単量体との共重合体もしくはスチレン、不飽和カルボン酸エステル等と該含窒素単量体との共重合体がある。

(2) アニオン性重合体としては、アクリロニトリル等のニトリル系単量体、塩化ビニル等の含ハロゲン系単量体、アクリル酸等の不飽和カルボン酸、不飽和二塩基酸、不飽和二塩基酸の無水物の重合体もしくは共重合体、またはスチレンとこれらの単量体との共重合体がある。またポリエステル、環化ゴムもアニオン性重合体として使用され得る。

一方、分散安定剤としては、親水性有機分散剤と微粉末分散安定剤とのいずれを用いることもできるが、得られたトナーの耐湿性向上の点からは、微粉末分散安定剤が好ましく用いられる。

親水性有機分散剤としては、例えばポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルハイドロキシプロピルセルロース、エチルセル

ロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、ポリアクリル酸およびそれらの塩、デンプン、ガムアルギン酸塩、ゼイン、カゼイン等が挙げられる。

微粉末分散安定剤としては、水性媒体の如き液状媒体中で単量体組成物粒子を分散安定化する能力を有し、水に難溶性の無機微粉末が好ましく用いられる。水性媒体中への分散剤の添加量は、単量体組成物100部に対して0.1～20部、更には1～15部使用することが好ましい。

アニオン性微粉末分散安定剤としては、アエロジル#200、#300（日本アエロジル社製）、ニブシールE-220A（日本シリカ製）、ファインシールT-32（徳山曹達製）等のコロイダルシリカが挙げられる。

カチオン性微粉末分散安定剤としては、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、カップリング剤処理によるアミノアルキル変性コロイダルシリカ等の親水性正荷電性シリカ微粉末等が挙げられる。

尚、本発明トナーの製造方法においては、分散安定剤を用いることが好ましいが、必ずしも液状媒体中で極性重合体と逆荷電性を有する分散安定剤を使用する場合に限定されない。

また、上記微粉末分散安定剤と組合わせて、適当な安定化剤、例えば、ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、ポリアクリル酸およびそれらの塩、デンプン、ガムアルギン酸塩、ゼイン、カゼイン、リン酸三カルシウム、タルク、硫酸バリウム、ベントナイト、水酸化アルミニウム、水酸化第2鉄、水酸化チタン等のいずれか1種または2種以上の混合物を、水性媒体中に本発明トナーの製造方法に悪影響を与えない範囲で含有させて使用しても良い。

又、前記無機分散安定剤の均一な分散のために、界面活性剤を本発明の製造方法に悪影響を与えない範囲で使用してもよい。これは上記分散安定剤の所期の作用を促進するためのものであり、

キブレンステッド酸を水性媒体へ添加することも好ましい。特に、塩酸の如きブレンステッド酸を水性媒体中に添加することは、アニオン性重合体、アニオン性共重合体または環化ゴムと分散剤（特にカチオン性分散剤）の効果をより高める上で有利である。

重合反応終了後、通常の方法で後処理することにより重合トナー粒子が得られる。例えば、生成した重合体粒子を洗浄、分散安定剤を除去した後、ろ過、デカンテーション、遠心分離等の如き適当な方法により回収し、乾燥することにより重合トナーが得られる。

このようにして得られるトナー中に、必要に応じて荷電制御剤、流動性改質剤を添加（内添）しても良い。この場合、通常はこれら荷電制御剤、流動性改質剤等を単量体組成物中に添加すればよい。荷電制御剤および流動性改質剤は重合後のトナー粒子と混合（外添）して用いても良い。

荷電制御剤としては、カルボキシ基又は含窒素基を有する有機化合物の金属錯体、含金属染料、

その具体例としては、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクタデシル硫酸ナトリウム、アリル—アルキル—ポリエーテルスルホン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、カプリン酸ナトリウム、カプリル酸ナトリウム、カブロン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム、3,3-ジスルホンジフェニル尿素-4,4-ジアゾビス—アミノ—8-ナフトール—8-スルホン酸ナトリウム、オルト—カルボキシベンゼン—アゾ—ジメチルアニリン、2,2,5,5-テトラメチル—トリフェニルメタン—4,4-ジアゾビス—8-ナフトール—ジスルホン酸ナトリウム、その他を挙げることができる。しかしながら、親水性の有機安定剤または界面活性剤を使用した場合には、重合トナーの耐湿性が低下する傾向があることに留意する必要がある。

単量体組成物中に極性重合体ないし環化ゴムを包含する場合の造粒性を高めるために、塩酸の如

ニグロシン等がある。流動性改質剤または潜像担持体（感光体）表面のクリーニング補助剤としては、コロイダルシリカ、脂肪酸金属塩などがある。又、増量の目的で炭酸カルシウム、微粉状シリカ等の充填剤を0.5~20重量%で範囲でトナー中に配合してもよい。更に、トナー粒子相互の凝集を防止して流動性を向上するために、テフロン微粉末またはステアリン酸亜鉛粉末のような流動性向上剤を配合してもよい。

本発明の重合トナーは、公知の乾式静電荷像現像法に特に制限なく適用できる。この重合トナーは、例えば、カスケード法、磁気ブラシ法、マイクロトニング法、二成分A.C.バイアス現像法などの二成分現像法；粉末露法およびファープラシ法；トナー担持体上にトナーが静電氣的力によって保持されることによって現像部へ搬送され、現像に供される非磁性一成分現像法；電界カーテン法によりトナーが現像部へ搬送され、現像に供される電界カーテン現像法などに適用可能である。

発明の効果

上述したように本発明によれば、特定の官能基を有するシランカップリング剤と、該官能基と反応し得る特定の化合物との反応生成物により表面が覆われたカーボンブラックを含有する単量体組成物を、懸濁重合してなる重合トナーが提供される。

本発明の重合トナーは、このトナー中のカーボンブラックの高い分散性に基つき、均一な摩擦帯電性を示し、画像濃度が高く安定した画像を与えることができる。

実施例

以下、実施例に基づいて本発明を更に具体的に説明する。

製造例 1

水 300 g にカーボンブラック（コロンビアカーボン製、Raven 3200）100 g を採り、アトライターを用いて常温にて混合分散した。次にアミノ基を有するシランカップリング剤（A）たるγ-（2-アミノエチル）アミノプロピルトリメトキ

シラン（ト-レシリコーン SH 6020）5 g を加え、更に常温にて混合した後、乾燥機にて 120℃ に加熱し、脱水及び加熱処理を行った。

次に、化合物（B）たるステアリン酸 15 g を分散させたトルエン 300 g 中に、上記のシランカップリング剤処理後のカーボンブラックを加え、アトライターにて混合分散し、密閉撹拌下に 80℃ で 2 時間処理をした。その後、トルエンを減圧下に除去して、シランカップリング剤（A）と化合物（B）との反応生成物により覆われたカーボンブラックを得た。

製造例 2

トルエン 300 g、および化合物（B）たるスチレン 15 g の混合物中にカーボンブラック（キャボット製、Mogal 1）100 g を加え、アトライターを用いて常温にて混合分散した。

次に、ビニル基を有するシランカップリング剤（A）たる、ビニルトリメトキシシラン（ト-レシリコーン SZ 6300）2 g、および 2, 2'-アゾビス（2, 4, 4-トリメチルペンタン）

上記の重合性単量体混合物をアトライターを用いて 30℃ で混合して単量体組成物（60℃ における粘度 300 cps）を調製した。

次にアエロジール # 200（日本アエロジール製）5 g と、蒸留水 600 g とを入れた容量 2 L のステンレス製容器に、上記で調製した単量体組成物を加え、60℃ で、TK ホモミキサー（特殊機化工業製）を用いて 10,000 rpm で 30 分造粒し、その後、パドル撹拌翼を用いて 60℃、10 時間の条件で単量体組成物を重合させた。

上記により得た重合生成物を冷却、脱水した後、水酸化ナトリウム溶液で洗浄、脱水し、乾燥することにより、重合トナーを得た。

得られたトナーの粒度をコールターカウンター（アバーチャー 100 μm）で測定したところ、トナーの体積平均粒径は 7.5 μm であった。

このトナーを光学顕微鏡（200 倍）で観察したところ、トナー個々の粒子はほぼ完全に黒い球状を示し、トナー粒子内におけるカーボンブラックの偏在は認められなかった。

実施例 1

スチレン	85 g
メタクリル酸 2-エチルヘキシル	15 g
2, 2'-アゾビス-	3 g
（2, 4-ジメチルバレロニトリル）	
2, 2'-アゾビスイソプロピロニトリル	1 g
スチレン-ジメチルアミノエチル	10 g
メタクリレート共重合体	
（共重合比 90:10、	
数平均分子量 $\bar{M}_n = 20,000$	
パラフィンワックス 155 F	4 g
（日本精ろう製）	
NK エステル DBE-200	1.5 g
（新中村化学工業株式会社製）	
製造例 1 で得たカーボンブラック	12 g

更に、このトナーを用い、キャノン製複写機 N P-3525 で画像形成テストを行ったところ、濃度、画質ともに良好な画像が得られた。

実施例 2

スチレン	85g
n-ブチルメタクリレート	15g
スチレン-ジメチルアミノエチル メタクリレート共重合体	10g
(共重合比 90:10、数平均分子量 $M_n = 20,000$)	
パラフィンワックス 155 F	8g
(日本精ろう製)	
NK エステル 2 G	1g
(新中村化学工業製)	
製造例 2 で得たカーボンブラック	12g
2, 2'-アゾビス	3g
(2, 4-ジメチルバレロニトリル)	
2, 2'-アゾビスイソプロチロニトリル	1g

上記処方の重合性単量体混合物を用いた他は、実施例 1 と同様にして、重合トナーを得た。この

トナーの体積平均粒径は $7.0 \mu m$ であった。

このトナー粒子を実施例 1 と同様に光学顕微鏡で観察したところ、トナー粒子中のカーボンブラックの偏在は認められなかった。

更に、上記トナーを用いて実施例 1 と同様にして画像形成テストを行ったところ、画像濃度、画質ともに良好な画像が得られた。

比較例

実施例 1 のカーボンブラック (製造例 1 で得たもの) に代えて、未処理カーボンブラック (コロンビアカーボン製、Raven 3200) を用いる以外は、実施例 1 と同様にして単量体組成物を調製した。

その後、60℃に加温し、実施例 1 と同様にして造粒、重合した。

このトナーの体積平均径は $10.5 \mu m$ であり、また粒度分布はブロードであった。

このトナーを実施例 1 と同様に光学顕微鏡で観察したところ、トナー粒子中におけるカーボンブラックの偏在がみられた。

又、上記トナーを用い、実施例 1 と同様に複写機 N P-3525 で画像形成テストを行ったところ、初期画像は良好であったが、連続画像形成に伴って、画質の劣化がみられた。

出願人代理人 猿渡 章雄

